

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-208740

(43)Date of publication of application : 26.07.2002

(51)Int.Cl.

H01L 33/00  
C09K 11/08  
C09K 11/62  
C09K 11/80

(21)Application number : 2001-381603

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 17.07.1997

(72)Inventor : SHIMIZU YOSHINORI

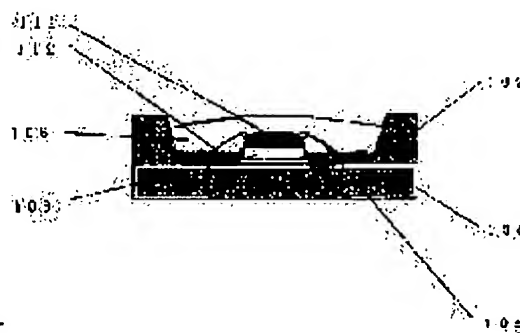
## (54) LIGHT EMITTING DIODE AND FORMING METHOD THEREOF

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light emitting diode and a forming method thereof which has a granular fluorescent substance for emitting a converted light using a light emitted from an LED chip, and reduces the color nonuniformity in all directions.

SOLUTION: The light emitting diode comprises an LED chip on a support and a granular fluorescent substance which absorbs at least a part of a light emitted from the LED chip, and emits a wavelength-converted light.

Especially, the thickness of a coating having the granular fluorescent substance disposed on the LED chip is approximately equal to that of a coating having a granular fluorescent substance disposed on the support except the LED chip thereon.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3835276

[Date of registration] 04.08.2006

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The light emitting diode which the thickness of the coating section and \*\* which have the particle-like fluorescent substance arranged on the thickness of the coating section which has the particle-like fluorescent substance which is the light emitting diode which has the LED chip arranged on a base material and the particle-like fluorescent substance which absorb a part of luminescence [ at least ] from this LED chip, carry out wavelength conversion and emit light, and has been arranged on said LED chip, and base materials other than on said LED chip are in abbreviation etc. by carrying out, and carries out as the description in things.

[Claim 2] Said coating section is light emitting diode according to claim 1 which consists of an oxide which has one sort of Si, aluminum, Ga, Ti, germanium, P, B, and an alkaline earth element, or two sorts or more at least with a particle-like fluorescent substance.

[Claim 3] Light emitting diode according to claim 1 which the luminous layer of said LED chip is a nitride system compound semiconductor, and is the yttrium aluminum garnet system fluorescent substance by which said particle-like fluorescent substance was activated with the cerium.

[Claim 4] Light emitting diode according to claim 3 with the main luminescence wavelength of said particle-like fluorescent substance longer than the main luminescence peak of said LED chip whose main luminescence peak of said LED chip is 400nm to 530nm.

[Claim 5] Light emitting diode according to claim 1 said whose particle-like fluorescent substance the luminous layer of said LED chip is a nitride system compound semiconductor, and is  $3(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)(\text{aluminum}_{1-y}\text{Ga}_y)\text{SO}_{12}:\text{Ce}$ . However,  $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ , and Re are a kind of elements chosen from Y, Gd, and La at least.

[Claim 6] The formation approach of the light emitting diode characterized by to make the coating section which contains a particle-like fluorescent substance on said LED chip by sedimentation of the particle-like fluorescent substance which is the formation approach of light emitting diode and was distributed in a gaseous phase or the liquid phase which has an LED chip and the fluorescent substance which absorbs a part of luminescence [ at least ] from this LED chip, carries out wavelength conversion and emits light form.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the light emitting diode which has improved luminescence bearing, color tone nonuniformity, and mass-production nature, and its formation approach in the light emitting diode which carries out wavelength conversion especially of the luminescence from a light emitting device, and has the fluorescent substance which can emit light with respect to the luminescence equipment used for a LED display, the back light light source, a signal, an illumination type switch, various sensors, various indicators, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] The light emitting diode (hereafter referred to also as LED.) which is luminescence equipment is small, and effectiveness carries out luminescence of a good vivid color. Moreover, since it is a semiconductor device, there are no worries about a ball piece etc. It excels in a drive property and has the description that it is strong to the repeat of vibration or ON/OFF lighting. Therefore, it is used as various indicators or the various light sources. However, although LED has the outstanding monochromatic peak wavelength therefore, it cannot emit light in luminescence wavelength, such as a white system.

[0003] Then, these people developed the light emitting diode which was made to carry out color conversion of the luminescence from blue light emitting diode with blue light emitting diode and a fluorescent material, and was indicated by JP,5-152609,A, JP,7-99345,A, etc. as light emitting diode with which other colors etc. can emit light. Other luminescent color, such as a white system and green using a blue LED chip, can be made to emit light with these light emitting diodes using one kind of LED chip.

[0004] Specifically, the LED chip with which a blue system can emit light is arranged on the cup in which it was prepared at the tip of a leadframe etc. An LED chip is electrically connected to the metal stem and metal post in which the LED chip was prepared, respectively. And absorb the light from an LED chip, the fluorescent material which carries out wavelength conversion is made to contain, and it is made to have formed into the resin mold member which covers an LED chip etc. A white system can be made to emit light using color mixture by choosing the light emitting diode of a blue system, the fluorescent material which absorbs the luminescence and emits light in a yellow system. This can use sufficient brightness as white system light emitting diode which emits light.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, this light emitting diode is hard to tend be formed in the color as a request. When light emitting diode is made to mass-produce, it is that each light emitting diode makes it form in the chromaticity range of desired, respectively in the inclination for the yield to fall difficultly. Moreover, there is a problem of producing an irregular color slightly in the luminescence observation side of light emitting diode.

[0006] The core where it saw from the luminescence observation side side, and the LED chip which is a light emitting device has specifically been arranged is seen in the direction of blue \*\*\*\* and its

perimeter, and yellow, green, and a red \*\*\*\* part may be seen in the shape of a ring. Especially human being's color tone feeling is sensitive in white. Therefore, it senses as the white appropriate for \*\*\*\*\*, green \*\*\*\*\*, and yellow etc. also with few color tone differences.

[0007] The irregular color produced by facing such a luminescence observation side squarely also becomes producing the irregular color in the screen when it not being not only desirable on quality, but using for a display, and the error in precision mechanical equipments, such as a photosensor. Furthermore, there is an inclination for the brightness of light emitting diode to fall in use of a high brightness long time as severer conditions. This invention solves the above-mentioned trouble, there is very little variation for every color tone unevenness in a luminescence observation side or light emitting diode, and it is in making the good light emitting diode of mass-production nature form.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention is light emitting diode which has the LED chip arranged on a base material, and the particle-like fluorescent substance which absorbs a part of luminescence [ at least ] from an LED chip, carries out wavelength conversion and emits light. The thickness of the coating section and \*\* which have especially the particle-like fluorescent substance arranged on the thickness of the coating section which has the particle-like fluorescent substance arranged on an LED chip in this invention, and base materials other than on an LED chip are in abbreviation etc. by carrying out, and are light emitting diode.

[0009] Moreover, the light emitting diode of this invention according to claim 2 is a light emitting diode which consists of an oxide with which the coating section has one sort of Si, aluminum, Ga, Ti, germanium, P, B, and an alkaline earth element, or two sorts or more at least with a particle-like fluorescent substance.

[0010] The luminous layer of an LED chip is a nitride system compound semiconductor, and the light emitting diode of this invention according to claim 3 is the yttrium aluminum garnet system fluorescent substance by which the particle-like fluorescent substance was activated with the cerium.

[0011] The main luminescence peak of an LED chip is 400nm to 530nm, and the light emitting diode of this invention according to claim 4 is a light emitting diode with the main luminescence wavelength of a particle-like fluorescent substance longer than the main luminescence peak of an LED chip.

[0012] The luminous layer of an LED chip is a nitride system compound semiconductor, and the particle-like fluorescent substance of the light emitting diode of this invention according to claim 5 is  $3(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)(\text{aluminum}_{1-y}\text{Ga}_y)\text{O}_{12}:\text{Ce}$ . (However,  $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ , and Re are a kind of elements chosen from Y, Gd, and La at least.) The formation approach of this invention according to claim 6 is the formation approach of light emitting diode of having an LED chip and the fluorescent substance which absorbs a part of luminescence [ at least ] from an LED chip, carries out wavelength conversion and emits light. It is the formation approach of light emitting diode of making the coating section containing a particle-like fluorescent substance forming on an LED chip by sedimentation of the particle-like fluorescent substance especially distributed in a gaseous phase or the liquid phase.

[0013]

[Function] any on the base with which the LED chip on an LED chip has been arranged for the thickness of the coating section in which the particle-like fluorescent substance contained this invention -- also setting -- abbreviation -- it is equal. The luminescence property that the optical-path-length difference of the light emitted from the LED chip is comparatively equal, and uniform can be acquired. Moreover, it can carry out by there being very little irregular color in a luminescence side and variation for every light emitting diode. Furthermore, a lot of light emitting diode can be made to form with sufficient mass-production nature at once by carrying out the sedimentation deposition of the particle-like fluorescent substance on the package with which two or more LED chips have been arranged. Even if the amount of the particle-like fluorescent substance arranged on LED is very little, the amount (thickness of the coating section) of a particle-like fluorescent substance can be made to control equally. Therefore, light emitting diode with more little variation can be made to form.

[0014] The coating section binds a particle-like fluorescent substance with the inorganic substance which is the oxide which has one sort of Si, aluminum, Ga, Ti, germanium, P, B, and an alkaline earth

element, or two sorts or more. Even when this irradiates a comparatively high energy light from an LED chip at high density, it is lost that the coating section carries out coloring degradation. Therefore, it can consider as the light emitting diode with which brightness does not fall even if it makes quantity brightness emit light for a long time.

[0015]

[Embodiment of the Invention] this invention person came to accomplish header this invention for the variation for every color tone unevenness in a luminescence observation side or luminescence equipment being improvable by making the particle-like fluorescent substance arranged on an LED chip, and the particle-like fluorescent substance arranged on the other base material distribute equally

[ abbreviation ] as a result of various experiments.

[0016] It is thought that the variation for every color tone unevenness in a luminescence observation side or light emitting diode is produced when the inclination in flat-surface distribution of the particle-like fluorescent substance contained in the coating section at the time of coating section formation arises. That is, the coating section can be arranged on a desired cup by making the resin which made the particle-like fluorescent substance contain breathe out from tubing like a previous thin nozzle.

[0017] However, it is very difficult to make equivalent homogeneity and a high speed apply the particle-like fluorescent substance contained in the binder on an LED chip. Moreover, the configuration of the coating section finally formed is not fixed with the surface tension on the front face of a package which touches the viscosity of a binder, and the coating section. The thickness (amount of a particle-like fluorescent substance) of the coating section differs partially, and the quantity of light from an LED chip differs from the quantity of light from a particle-like fluorescent substance partially.

[0018] Therefore, on a luminescence observation side, the luminescent color from an LED chip becomes strong partially, or the luminescent color from a fluorescent substance becomes strong, and color tone unevenness arises. Moreover, it is thought that the variation for every light emitting diode arises. Color tone unevenness, directivity, etc. can be made to improve in this invention, when the particle-like fluorescent substance formed an LED chip top in addition to it makes it arrange to homogeneity.

Hereafter, the configuration member of this invention is explained in full detail.

[0019] (Coating sections 111 and 112) The coating sections 111 and 112 used for this invention are resin, glass, etc. which bind the particle-like fluorescent substance and particle-like fluorescent substance which a mold member is independently prepared in the cup of a mounting lead, and opening of a package etc., and change luminescence of the LED chip 103. the thickness of the coating section 111 by which the coating sections 111 and 112 of this invention were formed on the LED chip 103, and the thickness of the coating section 112 prepared on base materials other than an LED chip -- abbreviation -- it is equal. Abbreviation etc. can make the thickness of the coating section 111 prepared on the LED chip 103, and the coating section 112 prepared in the opening front face of the package used as a base material spread and form comparatively simply by carrying out standing of the particle-like fluorescent substance distributed in a gaseous phase or the liquid phase, and sedimenting.

[0020] In the coating section, since reflection is also carried out, the high energy light emitted from an LED chip from a cup etc. becomes high density. Furthermore, also with a particle-like fluorescent substance, reflective dispersion may be carried out and the coating section may be exposed to the high energy light of high density. Therefore, when luminescence reinforcement uses the powerful nitride system semi-conductor with which high energy light can emit light as an LED chip, it is desirable to use as a binder one sort or the oxide which it has two or more sorts of Si, aluminum, Ga, Ti, germanium, P and B which have lightfastness to those high energy light, and alkaline earth metal.

[0021] As one of the charges of a concrete principal member of the coating section, the thing which made translucency inorganic members, such as SiO<sub>2</sub>, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and MSiO<sub>3</sub> (Zn, calcium, Mg, Ba, Sr, etc. are mentioned in addition as M.), contain a particle-like fluorescent substance is used suitably. A particle-like fluorescent substance is bound by these translucency inorganic members, and it deposits on an LED chip or a base material in the shape of a layer. In addition, the coating section may be made to contain an ultraviolet ray absorbent with a particle-like fluorescent substance.

[0022] Such the coating sections 111 and 121 often mix the particle-like fluorescent substance and

binder used as the ingredient of the coating sections 111 and 121, and are spouted from the nozzle of the discharge means 201 in a container 202. The package 105 which has an LED chip is arranged in the container 202. The ingredient which blew off from the nozzle accumulates in a container 202 as suspension. If the container 202 is put, a fluorescent substance particle will sediment and the fluorescent substance film 204 will be formed in the bottom of a container 202. warming emitted from a dryer 205 after discharging supernatant liquor -- air is sprayed and it is made to dry Then, it can consider as the light emitting diode which has a particle-like fluorescent substance by taking out each package 105.

[0023] (Particle-like fluorescent substance) The particle-like fluorescent substance which is excited as a fluorescent substance used for this invention with the light which emitted light from the semi-conductor luminous layer of the LED chip 103 at least, and emits light is said. When the light in which the LED chip 103 emitted light, and the light in which the particle-like fluorescent substance emitted light have a complementary color relation etc., light can be emitted in white by carrying out color mixture of each light. A blue light in which the case where the light from the LED chip 103 and the light of the particle-like fluorescent substance which is excited by it and emits light are specifically equivalent to the three primary colors (a red system, a green system, blue system) of light, respectively, and the LED chip 103 emitted light, and the light of the yellow of the particle-like fluorescent substance which is excited by it and emits light are mentioned.

[0024] The luminescent color of light emitting diode can make the color tone of a white system of arbitration, such as an electric bulb color, offer by choosing the luminescence wavelength of adjusting various a ratio with inorganic members which work as a binder of a particle-like fluorescent substance and a particle-like fluorescent substance, such as various resin and glass, settling times of a particle-like fluorescent substance, configurations of a particle-like fluorescent substance, etc., and an LED chip. In the exterior of a light emitting diode, it is desirable that the light from an LED chip and the light from a fluorescent substance penetrate a mold member efficiently.

[0025] The yttrium aluminum garnet system fluorescent substance activated as a concrete particle-like fluorescent substance with the sulfuration cadmium zinc activated with copper or a cerium is mentioned. Especially,  $3(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)(\text{aluminum}_{1-y}\text{Ga}_y)\text{O}_{12}:\text{Ce}$  ( $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ , however Re are a kind of elements chosen from the group which consists of Y, Gd, and La at least.) etc. is desirable at the time of use of high brightness and long duration. When  $3(\text{aluminum}_{1-y}\text{Ga}_y)\text{O}_{12}:\text{Ce}$  is used especially ( $\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x$ ) as a particle-like fluorescent substance, or it touches an LED chip, it can consider as the light emitting diode which approaches, is arranged and has lightfastness sufficient efficient also in -two or less -two or more ( $E_e = 3 \text{ W-cm} \sim 10 \text{ W-cm}$  as irradiance).

[0026] ( $\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x$ ) A  $3(\text{aluminum}_{1-y}\text{Ga}_y)\text{O}_{12}:\text{Ce}$  fluorescent substance can be strong for heat, light, and moisture, and the peak of an excitation spectrum can make it carry out near 470nm etc. for garnet structure. Moreover, the broadcloth emission spectrum with which a luminescence peak is also near 530nm, and lengthens the skirt to 720nm can be given. And luminescence wavelength shifts to long wavelength in luminescence wavelength shifting to short wavelength in permuting a part of aluminum of a presentation by Ga, and permuting a part of Y of a presentation by Gd. Thus, it is possible to adjust the luminescent color continuously by changing a presentation. therefore, a long wave -- it has ideal conditions for the reinforcement by the side of merit to change into white system luminescence by the presentation ratio of Gd using blue system luminescence of a nitride semi-conductor, such as being changed continuously.

[0027] An oxide or the compound which turns into an oxide easily at an elevated temperature is used for such a fluorescent substance as a raw material of Y, Gd, Ce, Sm, aluminum, La, and Ga, it fully mixes them by stoichiometry, and obtains a raw material. Or the coprecipitation oxide which calcinates what coprecipitated the solution which dissolved the rare earth elements of Y, Gd, Ce, and Sm in the acid by stoichiometry with oxalic acid, and is obtained, and an aluminum oxide and an oxidation gallium are mixed, and a mixed raw material is obtained. Optimum dose mixing of the fluorides, such as ammonium fluoride, is carried out as flux at this, crucible is stuffed, it calcinates in the temperature requirement of 1350-1450-degreeC in air for 2 to 5 hours, and a burned product is obtained. Next, a desired particle-like fluorescent substance can be obtained by carrying out the ball mill of the burned product underwater,

and letting a screen pass at washing, separation, desiccation, and the last.

[0028] In the light emitting diode of this invention, a particle-like fluorescent substance may mix two or more kinds of particle-like fluorescent substances. That is, two or more kinds of  $3(\text{Re}1-x\text{Sm}x)$  (aluminum $1-y\text{Ga}y$ ) $5\text{O}12\text{:Ce}$  fluorescent substances with which the contents of aluminum, Ga, Y, La and Gd, or Sm differ can be mixed, and the wavelength component of RGB can be increased. Moreover, now, since there are some which variation produces on the luminescence wavelength of a semi-conductor light emitting device, mixed adjustment of two or more kinds of fluorescent substances can be carried out, and the desired white light etc. can be acquired. The point of the arbitration on the chromaticity diagram tied with a light emitting device between the fluorescent substance can be made to emit light by making the amount of the fluorescent substance with which chromaticity points differ according to the luminescence wavelength of a light emitting device specifically adjust and contain.

[0029] It can be made to be able to distribute in a gaseous phase or the liquid phase, and such a particle-like fluorescent substance can be made to emit to homogeneity. The particle-like fluorescent substance in the inside of a gaseous phase or the liquid phase sediments with a self-weight. The layer which has a homogeneous high particle-like fluorescent substance more can be made to form by carrying out standing of the suspension especially into the liquid phase. The desired amount of particle-like fluorescent substances can be formed by repeating two or more times according to a request.

[0030] (LED chip 103) The LED chip 103 used for this invention can excite a particle-like fluorescent substance. the LED chip 103 which is a light emitting device -- MOCVD -- semi-conductors, such as GaAs, InP, GaAlAs, InGaAlP, InN, AlN and GaN, InGaN, AlGaN, and InGaAlN, are made to form as a luminous layer on a substrate by law etc. As structure of a semi-conductor, the thing of a terrorism configuration is mentioned to the gay structure, hetero structure, or double which has MIS junction, PIN junction, a PN junction, etc. Various luminescence wavelength can be chosen by whenever [ ingredient or its mixed-crystal ]. [ of a semi-conductor layer ] Moreover, it can also consider as the single quantum well structure and multiplex quantum well structure where the semi-conductor barrier layer was made to form in the thin film which the quantum effectiveness produces. Preferably, it is the efficient nitride system compound semiconductor (a general formula  $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$  however  $0 \leq i, 0 \leq j, 0 \leq k, i+j+k=1$ ) which can emit light about the comparison-short wavelength which can excite a particle-like fluorescent substance efficiently.

[0031] When a gallium nitride system compound semiconductor is used, ingredients, such as sapphire, a spinel, and SiC, Si, ZnO, GaN, are suitably used for a semi-conductor substrate. In order to make crystalline good gallium nitride form, it is more desirable to use a sapphire substrate. When growing up the semi-conductor film on a sapphire substrate, it is desirable to form buffer layers, such as GaN and AlN, and to make the gallium nitride semi-conductor which has a PN junction form on it. Moreover, the GaN single crystal itself which carried out selective growth on silicon on sapphire, having used [ itself ]  $\text{SiO}_2$  as the mask can also be used as a substrate. In this case, a light emitting device and silicon on sapphire can also be made to separate by carrying out etching removal of the each semi-conductor layer formation-back  $\text{SiO}_2$ . A gallium nitride system compound semiconductor shows N type conductivity in the condition of not doping an impurity. When making the N type gallium nitride semi-conductor of a request, such as raising luminous efficiency, form, it is desirable to introduce Si, germanium, Se, Te, C, etc. suitably as an N type dopant. On the other hand, when making a P type gallium nitride semi-conductor form, Zn, Mg, Be, calcium, Sr, Ba, etc. which are P type DOPANDO are made to dope.

[0032] Only by doping a p-type dopant, since it is [ P-type- ] hard to make a gallium nitride system compound semiconductor, it is desirable to make it P-type-ize by annealing after p-type dopant installation by heating, the low-speed electron beam irradiation, the plasma exposure, etc. at a furnace. That to which the laminating of the N type contact layer which is a gallium nitride semi-conductor, the N type cladding layer which is an aluminum nitride gallium semi-conductor, the barrier layer which is the nitriding in JUUMU gallium semi-conductor which made Zn and Si dope, the P type cladding layer which is an aluminum nitride gallium semi-conductor, and the P type contact layer which is a gallium nitride semi-conductor was carried out is suitably mentioned on the silicon on sapphire which has the buffer layer in which gallium nitride, aluminum nitride, etc. were made to form at low temperature as



lamination of a concrete light emitting device, or silicon carbide. In order to make the LED chip 103 form, after making the exposure of a P-type semiconductor and an N-type semiconductor form by etching etc. in the case of the LED chip 103 which has silicon on sapphire, the sputtering method, a vacuum deposition method, etc. are used and each electrode of a desired configuration is made to form on a semi-conductor layer. The electrode of a pair can also be made to form using the conductivity of the substrate itself in the case of a SiC substrate.

[0033] Next, after carrying out direct full cutting with the dicing saw with which the blade which has the edge of a blade made from a diamond rotates the formed semi-conductor wafer or cutting the slot of width of face larger than edge-of-a-blade width of face deeply (half cutting), a semi-conductor wafer is broken according to external force. or the scribe in which the diamond stylus at a tip carries out both-way rectilinear motion -- a scribe line (circles of longitude) very thin to a semi-conductor wafer -- for example, after lengthening in a grid pattern, according to external force, a wafer is broken and it cuts in the shape of a chip from a semi-conductor wafer. Thus, the LED chip 103 which is a nitride system compound semiconductor can be made to form.

[0034] When making a white system emit light in the light emitting diode of this invention, in consideration of the complementary color with a particle-like fluorescent substance etc., the main luminescence wavelength of the LED chip 103 has 400nm or more desirable 530nm or less, and 420nm or more 490nm or less is more desirable. In order to raise more the effectiveness of the LED chip 103 and a particle-like fluorescent substance, respectively, 450nm or more 475nm or less is still more desirable.

[0035] (Package 102) A package 102 works as a base material which carries out fixed protection of the LED chip 103 into a crevice. Moreover, it has the external electrode 104 in which electrical installation with the exterior is possible. It can also consider as the package 102 which had two or more openings according to the number and magnitude of the LED chip 103. Moreover, in order to give a protection-from-light function suitably, it is made to color it dark color systems, such as black and gray, or the luminescence observation front-face side of a package 102 is colored the dark color system. In order that a package 102 may protect the LED chip 103 from an external environment further, in addition to the coating sections 111 and 112, the mold member 106 which is a translucency protector can also be formed. The rigid high thing of a package 102 which has a good adhesive property with the coating sections 111 and 112 or the mold member 106 is desirable. To have insulation is desired in order to make the LED chip 103 and the exterior intercept electrically. Furthermore, a package 102 has a desirable object with a small coefficient of thermal expansion in consideration of adhesion with the mold member 106, when the effect of the heat from the LED chip 103 etc. is received.

[0036] Embossing of the crevice internal surface of a package 102 is carried out, adhesion area is increased, or plasma treatment of it can be carried out and it can also raise adhesion with a mold member. You may make it form in one with the external electrode 104, and a package 102 is divided into plurality, and a package 102 may be combined by fitting etc. and may be made to constitute. Such a package 102 can be formed comparatively easily by insert molding etc. Resin, ceramics, etc., such as polycarbonate resin, polyphenylene sulfide (PPS), a liquid crystal polymer (LCP), ABS plastics, an epoxy resin, phenol resin, acrylic resin, and PBT resin, can be used as a package ingredient. Moreover, as a coloring agent made to color a package 102 a dark color system, various colors and pigments are used suitably. Specifically, Cr 2O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> and Fe 2O<sub>3</sub>, carbon black, etc. are mentioned suitably.

[0037] Thermosetting resin etc. can perform adhesion with the LED chip 103 and a package 102. Specifically, an epoxy resin, acrylic resin, imide resin, etc. are mentioned. Moreover, while carrying out arrangement immobilization of the LED chip 103, in order to make it connect with the external electrode 104 in a package 102 electrically, Ag paste, carbon paste, an ITO paste, a metal bump, etc. are used suitably.

[0038] (External electrode 104) The external electrode 104 is for being used in order to make the LED chip 103 arranged inside supply the power from the package 102 outside. Therefore, various things, such as a thing using the pattern which has the conductivity established on the package 102, or a leadframe, are mentioned. Moreover, the external electrode 104 can be made to form in various

magnitude in consideration of heat dissipation nature, electrical conductivity, the property of the LED chip 103, etc. It is desirable that thermal conductivity is good in order to make the heat emitted from the LED chip 103 radiate heat outside while the external electrode 104 arranges each LED chip 103. As concrete electric resistance of the external electrode 104, below 300micro ohm-cm is desirable, and it is below 3micro ohm-cm more preferably. moreover, concrete thermal conductivity -- 0.01cal/ (s) (cm<sup>2</sup>) (degree C/cm) above -- desirable -- more -- desirable -- They are 0.5cal/ (s) (cm<sup>2</sup>) (degree C/cm) above. [0039] As such an external electrode 104, what performed metal plating, solder plating, etc. of silver, PARAJUUMU, or gold is suitably used for copper or a phosphor bronze plate front face. When a leadframe is used as an external electrode 104, although many things can be used with electrical conductivity and thermal conductivity, 2mm is desirable from 0.1mm of board thickness from a viewpoint of workability. Copper foil and a tungsten layer can be made to form as an external electrode 104 prepared on base materials, such as a glass epoxy resin and a ceramic, etc. When using a metallic foil on a printed circuit board, it is desirable to be referred to as 18-70 micrometers as thickness, such as copper foil. Moreover, gold, solder plating, etc. may be performed on copper foil etc.

[0040] (Conductive wire 105) As a conductive wire 105, what has ohmic nature with the electrode of the LED chip 103, mechanical-connections nature, good electrical conductivity, and good thermal conductivity is called for. As thermal conductivity, 0.01cal/ (s) (cm<sup>2</sup>) (degree C/cm) above is desirable, and is 0.5cal/ (s) (cm<sup>2</sup>) (degree C/cm) above more preferably. Moreover, in consideration of workability etc., the diameters of the conductive wire 105 are more than phi10micrometer and less than [ phi45micrometer ] preferably. Specifically, the conductive wire using metals and those alloys, such as gold, copper, platinum, and aluminum, as such a conductive wire 105 is mentioned. Such a conductive wire 105 can connect an inner lead, a mounting lead, etc. to the electrode of each LED chip 103 easily by the wire-bonding device.

[0041] (Mold member 106) The mold member 106 can be formed in order to protect from the exterior the coating sections 111 and 112 which the LED chip 103, the conductive wire 105, and the particle-like fluorescent substance contained according to the use application of a light emitting diode. The mold member 106 can be made to form using various resin, glass, etc. As a concrete ingredient of the mold member 106, transperance resin, glass, etc. which were mainly excellent in the weatherability of an epoxy resin, a urea resin, silicone resin, etc. are used suitably. Moreover, by making a mold member contain a dispersing agent, the directivity from the LED chip 103 can be made to be able to ease, and an angle of visibility can also be increased. Such a mold member 106 is good also as an ingredient which may use the same ingredient as the binder of the coating section, and is different. Although the example of this invention is explained hereafter, it cannot be overemphasized that this invention is not what is limited only to a concrete example.

[0042]

[Example] (Example 1) The In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N semi-conductor whose main luminescence peak is 460nm as an LED chip was used. the sapphire substrate top which made the LED chip wash -- TMG (trimethylgallium) gas, TMI (trimethyl in JUUMU) gas, nitrogen gas, and dopant gas -- carrier gas -- a sink and MOCVD -- it was made to form by making a gallium nitride system compound semiconductor form by law The gallium nitride system semi-conductor which has N type conductivity, and the gallium nitride system semi-conductor which has P type conductivity are formed, and a PN junction is made to form by changing SiH<sub>4</sub> and Cp<sub>2</sub>Mg as dopant gas. The contact layer which is the gallium nitride semi-conductor which has N type conductivity as a semi-conductor light emitting device, and the cladding layer which is the gallium nitride aluminum semi-conductor which has P type conductivity and the contact layer which is the gallium nitride semi-conductor which has P type conductivity were made to form. The barrier layer of the non dope InGa<sub>0.8</sub>N which is about 3nm in thickness and is made into single quantum well structure between the contact layer which has N type conductivity, and the cladding layer which has P type conductivity was made to form. (In addition, a gallium nitride semi-conductor is made to form at low temperature on silicon on sapphire, and it has considered as the buffer layer.) Moreover, annealing of the semi-conductor which has P type conductivity has been carried out above 400 degrees C after membrane formation. After exposing PN each semi-conductor front face on silicon on sapphire

by etching, each electrode was made to form by sputtering, respectively. In this way, after lengthening a scribe line, external force was made to divide the done semi-conductor wafer, and the LED chip of 350-micrometer angle was made to form as a light emitting device.

[0043] On the other hand, the chip type LED package was made to form using polycarbonate resin by insert molding. The inside of a chip type LED package is equipped with opening on which an LED chip is arranged. In a package, the copper plate which carried out silver plating is arranged as an external electrode. An LED chip is made to fix using an epoxy resin etc. inside a package. Wire bonding of the gold streak which is a conductive wire is carried out to each electrode of an LED chip, and each external electrode in which it was prepared by the package, respectively, and it is electrically connected to them. In this way, 8280 packages with which the LED chip has been arranged were made to form. The resist film is formed in the front face except opening of each package. The package with which 8280 LED chips have been arranged is arranged in the container containing a pure electrolyte.

[0044] On the other hand, the particle-like fluorescent substance carried out coprecipitation of the solution which dissolved the rare earth elements of Y, Gd, and Ce in the acid by stoichiometry with oxalic acid. This is mixed with the coprecipitation oxide calcinated and obtained and an aluminum oxide, and a mixed raw material is obtained. Ammonium fluoride was mixed as flux to this, crucible was stuffed, it calcinated at the temperature of 1400-degreeC in air for 3 hours, and the burned product was obtained. The ball mill of the burned product was carried out underwater, and it was made to form in washing, separation, desiccation, and the last through a screen. The formed  $3(Y_{0.8}Gd_{0.2})$  aluminum<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce fluorescent substance is distributed in SiO<sub>2</sub> sol.

[0045] Next, after an acetic acid adjusts pH to 5.0, the suspension impregnation of a  $3(Y_{0.8}Gd_{0.2})$  aluminum<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce fluorescent substance and the SiO<sub>2</sub> sol is made to carry out at once into the container with which the package has been arranged immediately ( drawing 2 (A)). An after [ standing  $(Y_{0.8}Gd_{0.2})$  ]  $3$ aluminum<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce fluorescent substance sediments, and it sediments on a package ( drawing 2 (B)). The package which the waste fluid in a container was  $^{**}$ (ed) and the particle-like fluorescent substance deposited on the LED chip is dried with the air heated at 120 degrees ( drawing 2 (C)). Both the thickness at an LED chip top and the base of a package can be in about 40 micrometers, abbreviation, etc. by carrying out, and can make the coating section form by removing the particle-like fluorescent substance which picked out each light emitting diode from the container, and adhered to the nonluminescent section of a light emitting diode next the whole resist mask. Furthermore, the translucency epoxy resin was made to form in the package opening circles in which the coating section was formed in order to protect an LED chip and a particle-like fluorescent substance from external force, moisture, dust, etc. as a mold member. It was made to harden after mixing translucency EPOSHIKI resin in 150-degree-C 5 hours. In this way, the light emitting diode which is luminescence equipment like drawing 1 was made to form.

[0046] A white system can be made to emit light by making the obtained light emitting diode supply power. A color temperature and color rendering properties were measured from the transverse plane of light emitting diode, respectively. Color temperature 8090K and Ra(color-rendering-properties characteristic) =87.5 were shown. Moreover, luminescence  $^{****}$  was 10.8 lm/w. Furthermore, each about 8114 light emitting diode was distributed within limits surrounded by x on a CIE chromaticity diagram, and  $y = (0.305 \ 0.315) \ ^{**}0.03$ , and the yield was about 98%.

[0047] (Example 1 of a comparison) Light emitting diode was made to form like an example 1 except having mixed the  $3(Y_{0.8}Gd_{0.2})$  aluminum<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce fluorescent substance, having made it project from a nozzle, and having made the coating section form into an epoxy resin. The amount of the cross section of the formed light emitting diode of a particle-like fluorescent substance was uneven while the end face of the coating section was creeping up. In this way, the chromaticity point of the formed light emitting diode was measured like the example 1. Although the chromaticity point of the formed light emitting diode was carrying out the abbreviation location on the line which connected the main luminescence wavelength of the main luminescence peak of an LED chip, and a fluorescent substance, it did not pass over the yield to about 61%.

[0048]

[Effect of the Invention] It can consider as the light emitting diode which has very few gaps of the chromaticity called at least at all directions, they see from a luminescence observation side, and does not have a color tone gap by considering as the light emitting diode of this invention with the uniform thickness of coating. Moreover, it can consider as the high light emitting diode of the yield.

[0049] Also in high brightness and prolonged use, a color gap and decline in luminescence \*\*\*\* can consider as very little light emitting diode by considering as the configuration of this invention according to claim 1 especially.

[0050] By considering as the configuration of claim 2 of this invention, it can consider as light emitting diode with more high lightfastness and luminous efficiency.

[0051] By considering as the configuration of claim 3 of this invention, a fall and a color gap of nearby brightness can consider as little light emitting diode with which a white system can emit light in high brightness and prolonged use.

[0052] By considering as the configuration of claim 4 of this invention, white luminescence is possible and it can consider as light emitting diode with more high luminous efficiency.

[0053] By considering as the configuration of claim 5 of this invention, a fall and a color gap of nearby brightness can consider as little light emitting diode with which a white system can emit light in high brightness and prolonged use.

[0054] There is no luminescence unevenness and the light emitting diode in which homogeneity luminescence is possible can be made to form with the sufficient yield in large quantities by considering as the approach of claim 6 of this invention.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-208740

(P2002-208740A)

(43)公開日 平成14年7月26日(2002.7.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーム(参考)
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	N 4 H 0 0 1
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	C 5 F 0 4 1
11/62		11/62	
11/80	C P P	11/80	C P P
	C Q F		C Q F
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)			

(21)出願番号 特願2001-381603(P2001-381603)  
(62)分割の表示 特願平9-192779の分割  
(22)出願日 平成9年7月17日(1997.7.17)

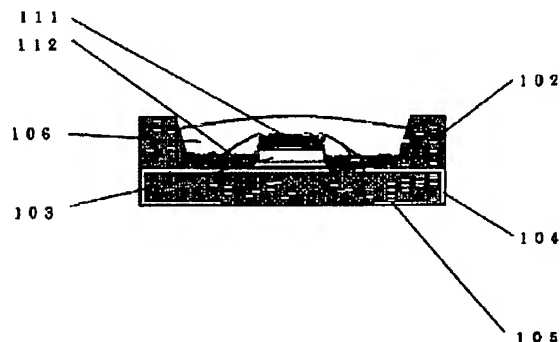
(71)出願人 000226057  
日亜化学工業株式会社  
徳島県阿南市上中町岡491番地100  
(72)発明者 清水 義則  
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内  
Fターム(参考) 4H001 CC03 CC04 CC05 CC06 XA07  
XA08 XA13 XA31 XA39 XA49  
XA57 XA62 XA64 YA58  
5F041 AA11 AA14 CA05 CA40 CA46  
CA65 CA76 DA07 DA12 DA20  
DA46 DB09 EE25 FF11

(54)【発明の名称】 発光ダイオードおよびその形成方法

(57)【要約】

【課題】本発明は、LEDチップからの発光を変換して発光させる粒子状蛍光物質を有し全方位における色調むらを低減させた発光ダイオード及びその形成方法に関する。

【解決手段】本発明は、支持体上に配置されたLEDチップと、LEDチップからの発光の少なくとも一部を吸収し波長変換して発光する粒子状蛍光物質と、を有する発光ダイオードである。特に、LEDチップ上に配置される粒子状蛍光物質を有するコーティング部の厚みと、LEDチップ上以外の支持体上に配置された粒子状蛍光物質を有するコーティング部の厚みと、が略等しい発光ダイオードである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に配置されたLEDチップと、該LEDチップからの発光の少なくとも一部を吸収し波長変換して発光する粒子状蛍光体と、を有する発光ダイオードであって、

前記LEDチップ上に配置された粒子状蛍光体を有するコーティング部の厚みと、前記LEDチップ上以外の支持体上に配置された粒子状蛍光体を有するコーティング部の厚みと、が略等しいことを特徴とする発光ダイオード。

【請求項2】前記コーティング部は、粒子状蛍光体と共に少なくともSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B及びアルカリ土類元素の1種又は2種以上を有する酸化物からなる請求項1記載の発光ダイオード。

【請求項3】前記LEDチップの発光層が窒化物系化合物半導体であり、且つ前記粒子状蛍光体がセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体である請求項1記載の発光ダイオード。

【請求項4】前記LEDチップの主発光ピークが400nmから530nmであり、且つ前記粒子状蛍光体の主発光波長が前記LEDチップの主発光ピークよりも長い請求項3記載の発光ダイオード。

【請求項5】前記LEDチップの発光層が窒化物系化合物半導体であり、且つ前記粒子状蛍光体が $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ である請求項1記載の発光ダイオード。ただし、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、Reは、Y、Gd、Laから選択される少なくとも一種の元素である。

【請求項6】LEDチップと、該LEDチップからの発光の少なくとも一部を吸収し波長変換して発光する蛍光体と、を有する発光ダイオードの形成方法であって、気相又は液相中に分散させた粒子状蛍光体の沈降により前記LEDチップ上に粒子状蛍光体を含むコーティング部を形成させることを特徴とする発光ダイオードの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、LEDディスプレイ、バックライト光源、信号機、照光式スイッチ、各種センサー及び各種インジケータなどに利用される発光装置に係わり、特に発光素子からの発光を波長変換して発光可能な蛍光体を有する発光ダイオードにおいて、発光方位、色調ムラ及び量産性を改善した発光ダイオード及びその形成方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】発光装置である発光ダイオード（以下、LEDとも呼ぶ。）は、小型で効率が良く鮮やかな色の発光をする。また、半導体素子であるため球切れなどの心配がない。駆動特性に優れ、振動やON/OFF点灯の繰り返しに強いという特徴を有する。そのため各種インジケ

ータや種々の光源として利用されている。しかしながら、LEDは優れた単色性ピーク波長を有するが故に白色系などの発光波長を発光することができない。

【0003】そこで、本出願人は、青色発光ダイオードと蛍光物質により青色発光ダイオードからの発光を色変換させて他の色などが発光可能な発光ダイオードとして、特開平5-152609号公報、特開平7-99345号公報などに記載された発光ダイオードを開発した。これらの発光ダイオードによって、1種類のLEDチップを用いて白色系や青色LEDチップを用いた緑色など他の発光色を発光させることができる。

【0004】具体的には、青色系が発光可能なLEDチップなどをリードフレームの先端に設けられたカップ上などに配置する。LEDチップは、LEDチップが設けられたメタルステムやメタルポストとそれぞれ電気的に接続させる。そして、LEDチップを被覆する樹脂モールド部材中などにLEDチップからの光を吸収し波長変換する蛍光物質を含有させて形成させてある。青色系の発光ダイオードと、その発光を吸収し黄色系を発光する蛍光物質などを選択することにより、混色を利用して白色系を発光させることができる。これは、十分な輝度を発光する白色系発光ダイオードとして利用することができる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この発光ダイオードは、所望通りの色に形成されにくい傾向にある。発光ダイオードを量産させた場合において、各発光ダイオードがそれぞれ所望の色度範囲に形成させることが難しく歩留まりが低下する傾向にある。また、発光ダイオードの発光観測面において僅かながら色むらを生じるという問題がある。

【0006】具体的には、発光観測面側から見て発光素子であるLEDチップが配置された中心部が青色ぼく、その周囲方向にリング状に黄、緑や赤色っぽい部分が見られる場合がある。人間の色調感覚は、白色において特に敏感である。そのため、わずかな色調差でも赤っぽい白、緑色っぽい白、黄色っぽい白等と感ずる。

【0007】このような発光観測面を直視することによって生ずる色むらは、品質上好ましくないばかりでなく表示装置に利用したときの表示面における色むらや、光センサーなど精密機器における誤差を生ずることにもなる。さらに、より厳しい条件として高輝度長時間の使用においては発光ダイオードの輝度が低下する傾向がある。本発明は上記問題点を解決し発光観測面における色調むらや発光ダイオードごとのバラツキが極めて少なく、量産性の良い発光ダイオードを形成させることにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、支持体上に配置されたLEDチップと、LEDチップからの発光の少

なくとも一部を吸収し波長変換して発光する粒子状蛍光体と、を有する発光ダイオードである。特に、本発明では、LEDチップ上に配置された粒子状蛍光体を有するコーティング部の厚みと、LEDチップ上以外の支持体上に配置された粒子状蛍光体を有するコーティング部の厚みと、が略等しい発光ダイオードである。

【0009】また、請求項2に記載の本発明の発光ダイオードは、コーティング部が粒子状蛍光体と共に少なくともSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B及びアルカリ土類元素の1種又は2種以上を有する酸化物からなる発光ダイオードである。

【0010】請求項3に記載の本発明の発光ダイオードは、LEDチップの発光層が窒化物系化合物半導体であり、且つ粒子状蛍光体がセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体である。

【0011】請求項4に記載の本発明の発光ダイオードは、LEDチップの主発光ピークが400nmから530nmであり、且つ粒子状蛍光体の主発光波長がLEDチップの主発光ピークよりも長い発光ダイオードである。

【0012】請求項5に記載の本発明の発光ダイオードは、LEDチップの発光層が窒化物系化合物半導体であり、且つ粒子状蛍光体が $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ である。(ただし、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、Reは、Y、Gd、Laから選択される少なくとも一種の元素である。)請求項6に記載の本発明の形成方法は、LEDチップと、LEDチップからの発光の少なくとも一部を吸収し波長変換して発光する蛍光体と、を有する発光ダイオードの形成方法である。特に、気相又は液相中に分散させた粒子状蛍光体の沈降により、LEDチップ上に粒子状蛍光体を含むコーティング部を形成させる発光ダイオードの形成方法である。

【0013】

【作用】本発明は、粒子状蛍光体が含有されたコーティング部の厚みがLEDチップ上及びLEDチップが配置された基体上の何れにおいても略等しい。LEDチップから放出された光の光路長差が比較的等しく均一な発光特性を得ることができる。また、発光面における色むらや発光ダイオードごとのバラツキのきわめて少なくすることができる。さらに、複数のLEDチップが配置されたパッケージ上に粒子状蛍光体を沈降堆積させることにより、一度に大量の発光ダイオードを量産性良く形成させることができる。LED上に配置される粒子状蛍光体の量がきわめて少量であっても粒子状蛍光体の量(コーティング部の厚み)を均等に制御させることができる。そのため、よりバラツキの少ない発光ダイオードを形成させることができる。

【0014】コーティング部がSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B及びアルカリ土類元素の1種又は2種以上を有する酸化物である無機物で粒子状蛍光体をバイ

ンドする。これによりLEDチップからの比較的高いエネルギー光を高密度に照射した場合でもコーティング部が着色劣化することがなくなる。そのため、長時間高輝度に発光させても輝度が低下することがない発光ダイオードとすることができる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明者は種々の実験の結果、LEDチップ上に配置された粒子状蛍光体と、それ以外の支持体上に配置された粒子状蛍光体とを略均等に配分させることによって発光観測面における色調むらや発光装置ごとのバラツキを改善できることを見出し本発明を成すに至った。

【0016】発光観測面における色調むらや発光ダイオードごとのバラツキは、コーティング部形成時にコーティング部中に含まれる粒子状蛍光体の平面分布における傾きが生ずることにより生ずると考えられる。即ち、コーティング部は粒子状蛍光体を含有させた樹脂を先の細いノズルの如き管から吐出させることによって所望のカップ上に配置させることができる。

【0017】しかし、バインダー中に含有された粒子状蛍光体をLEDチップ上に等量均一且つ、高速に塗布させることは極めて難しい。また、バインダーの粘度やコーティング部と接するパッケージ表面などとの表面張力により、最終的に形成されるコーティング部の形状が一定しない。コーティング部の厚み(粒子状蛍光体の量)が部分的に異なり、LEDチップからの光量、粒子状蛍光体からの光量が部分的に異なる。

【0018】そのため発光観測面上において部分的にLEDチップからの発光色が強くなったり、蛍光体からの発光色が強くなり色調むらが生ずる。また、各発光ダイオードごとのバラツキが生ずると考えられる。本発明では、LEDチップ上とそれ以外に形成される粒子状蛍光体が均一に配置させることにより、色調むらや指向性などを改善させることができるものである。以下、本発明の構成部材について詳述する。

【0019】(コーティング部111、112)本発明に用いられるコーティング部111、112とは、モールド部材とは別にマウント・リードのカップ内やパッケージの開口部内などに設けられるものでありLEDチップ103の発光を変換する粒子状蛍光体及び粒子状蛍光体を結着する樹脂や硝子などである。本発明のコーティング部111、112は、LEDチップ103上に設けられたコーティング部111の厚みとLEDチップ以外の支持体上に設けられたコーティング部112の厚みとが略等しい。LEDチップ103上に設けられたコーティング部111と、支持体となるパッケージの開口部表面に設けられたコーティング部112との厚みは、気相や液相中に分散させた粒子状蛍光体を静置させ沈降することにより比較的簡単に略等しく形成させることができる。



【0020】コーティング部では、カップなどによりLEDチップから放出される高エネルギー光などが反射もされるため高密度になる。さらに、粒子状蛍光体によっても反射散乱されコーティング部が高密度の高エネルギー光にさらされる場合がある。そのため、発光強度が強くなる高エネルギー光が発光可能な窒化物半導体をLEDチップとして利用した場合は、それらの高エネルギー光に対して耐光性のあるSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B及びアルカリ土類金属の1種又は2種以上有する酸化物を結着剤として利用することが好ましい。

【0021】コーティング部の具体的主材料の一つとしては、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MSiO<sub>3</sub>（なお、Mとしては、Zn、Ca、Mg、Ba、Srなどが挙げられる。）などの透光性無機部材に粒子状蛍光体を含有させたものが好適に用いられる。これらの透光性無機部材により粒子状蛍光体が結着され層状にLEDチップや支持体上に堆積される。なお、コーティング部には、粒子状蛍光体と共に紫外線吸収剤を含有させても良い。

【0022】このようなコーティング部111、121は、コーティング部111、121の材料となる粒子状蛍光体と結着剤とをよく混合させ容器202内に排出手段201のノズルから噴出する。容器202内には、LEDチップを有するパッケージ105が配置されている。ノズルから噴出された材料は、懸濁液として容器202内にたまる。容器202を静置しておくと、蛍光体粒子が沈降し容器202の底に蛍光体膜204が形成される。上澄液を排出後、乾燥装置205から放出される加温エアを吹き付け乾燥させる。その後、各パッケージ105を取り出すことにより粒子状蛍光体を有する発光ダイオードとすることができる。

【0023】（粒子状蛍光体）本発明に用いられる蛍光体としては、少なくともLEDチップ103の半導体発光層から発光された光で励起されて発光する粒子状蛍光体をいう。LEDチップ103が発光した光と、粒子状蛍光体が発光した光が補色関係などにある場合、それぞれの光を混色させることで白色を発光することができる。具体的には、LEDチップ103からの光と、それによって励起され発光する粒子状蛍光体の光がそれぞれ光の3原色（赤色系、緑色系、青色系）に相当する場合やLEDチップ103が発光した青色の光と、それによって励起され発光する粒子状蛍光体の黄色の光が挙げられる。

【0024】発光ダイオードの発光色は、粒子状蛍光体と粒子状蛍光体の結着剤として働く各種樹脂やガラスなどの無機部材などとの比率、粒子状蛍光体の沈降時間、粒子状蛍光体の形状などを種々調整すること及びLEDチップの発光波長を選択することにより電球色など任意の白色系の色調を提供させることができる。発光ダイオードの外部には、LEDチップからの光と蛍光体からの光がモールド部材を効率よく透過することが好ましい。

【0025】具体的な粒子状蛍光体としては、銅で付活された硫化カドミ亜鉛やセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体が挙げられる。特に、高輝度且つ長時間の使用時においては $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ （ $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、但し、Reは、Y、Gd、Laからなる群より選択される少なくとも一種の元素である。）などが好ましい。粒子状蛍光体として特に $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ を用いた場合には、LEDチップと接する或いは近接して配置され放射照度として $(E_e) = 3\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上 $10\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下においても高効率に十分な耐光性を有する発光ダイオードとすることができる。

【0026】 $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体は、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、励起スペクトルのピークが470nm付近などにさせることができる。また、発光ピークも530nm付近にあり720nmまで裾を引くブロードな発光スペクトルを持たせることができる。しかも、組成のAlの一部をGaで置換することで発光波長が短波長にシフトし、また組成のYの一部をGdで置換することで、発光波長が長波長へシフトする。このように組成を変化することで発光色を連続的に調節することが可能である。したがって、長波長側の強度がGdの組成比で連続的に変えられるなど窒化物半導体の青色系発光を利用して白色系発光に変換するための理想条件を備えている。

【0027】このような蛍光体は、Y、Gd、Ce、Sm、Al、La及びGaの原料として酸化物、又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ce、Smの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を稀酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウム、酸化ガリウムとを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空気中1350～1450℃の温度範囲で2～5時間焼成して焼成品を得る。次に焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通すことで所望の粒子状蛍光体を得ることができる。

【0028】本発明の発光ダイオードにおいて、粒子状蛍光体は、2種類以上の粒子状蛍光体を混合させてもよい。即ち、Al、Ga、Y、La及びGdやSmの含有量が異なる2種類以上の $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体を混合させてRGBの波長成分を増やすことができる。また、現在のところ半導体発光素子の発光波長には、バラツキが生ずるものがあるため2種類以上の蛍光体を混合調整させて所望の白色光などを得ることができる。具体的には、発光素子の発光波長に合わせて色度点の異なる蛍光体の量を調整し含有させることでその蛍光体間と発光素子で結ばれる色度図上の



任意の点を発光させることができる。

【0029】このような粒子状蛍光体は、気相や液相中に分散させ均一に放出させることができる。気相や液相中での粒子状蛍光体は、自重によって沈降する。特に液相中においては懸濁液を静置させることで、より均一性の高い粒子状蛍光体を持つ層を形成させることができる。所望に応じて複数回繰り返すことにより所望の粒子状蛍光体量を形成することができる。

【0030】(LEDチップ103)本発明に用いられるLEDチップ103とは、粒子状蛍光体を励起可能なものである。発光素子であるLEDチップ103は、MOCVD法等により基板上にGaAs、InP、GaAlAs、InGaAlP、InN、AlN、GaN、InGaN、AlGaN、InGaAlN等の半導体を発光層として形成させる。半導体の構造としては、MIS接合、PIN接合やPN接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。好ましくは、粒子状蛍光体を効率良く励起できる比較的短波長を効率よく発光可能な窒化物系化合物半導体(一般式 $\text{IniGa jAlkN}$ 、ただし、 $0 \leq i$ 、 $0 \leq j$ 、 $0 \leq k$ 、 $i+j+k=1$ )である。

【0031】窒化ガリウム系化合物半導体を使用した場合、半導体基板にはサファイヤ、スピネル、SiC、Si、ZnO、GaN等の材料が好適に用いられる。結晶性の良い窒化ガリウムを形成させるためにはサファイヤ基板を用いることがより好ましい。サファイヤ基板上に半導体膜を成長させる場合、GaN、AlN等のバッファ層を形成しその上にPN接合を有する窒化ガリウム半導体を形成させることが好ましい。また、サファイヤ基板上にSiO<sub>2</sub>をマスクとして選択成長させたGaN単結晶自体を基板として利用することもできる。この場合、各半導体層を形成後SiO<sub>2</sub>をエッチング除去させることによって発光素子とサファイヤ基板とを分離させることもできる。窒化ガリウム系化合物半導体は、不純物をドーピングしない状態でN型導電性を示す。発光効率を向上させるなど所望のN型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、N型ドーパントとしてSi、Ge、Se、Te、C等を適宜導入することが好ましい。一方、P型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、P型ドーパントであるZn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等をドーピングさせる。

【0032】窒化ガリウム系化合物半導体は、P型ドーパントをドーピングしただけではP型化しにくい。P型ドーパント導入後に、炉による加熱、低周波電子線照射やプラズマ照射等によりアニールすることでP型化させることが好ましい。具体的発光素子の層構成としては、窒化

ガリウム、窒化アルミニウムなどを低温で形成させたバッファ層を有するサファイヤ基板や炭化珪素上に、窒化ガリウム半導体であるN型コンタクト層、窒化アルミニウム・ガリウム半導体であるN型クラッド層、Zn及びSiをドーピングさせた窒化インジウムガリウム半導体である活性層、窒化アルミニウム・ガリウム半導体であるP型クラッド層、窒化ガリウム半導体であるP型コンタクト層が積層されたものが好適に挙げられる。LEDチップ103を形成させるためにはサファイヤ基板を有するLEDチップ103の場合、エッチングなどによりP型半導体及びN型半導体の露出面を形成させた後、半導体層上にスパッタリング法や真空蒸着法などを用いて所望の形状の各電極を形成させる。SiC基板の場合、基板自体の導電性を利用して一対の電極を形成させることもできる。

【0033】次に、形成された半導体ウエハー等をダイヤモンド製の刃先を有するブレードが回転するダイシングソーにより直接フルカットするか、又は刃先幅よりも広い幅の溝を切り込んだ後(ハーフカット)、外力によって半導体ウエハーを割る。あるいは、先端のダイヤモンド針が往復直線運動するスクライバーにより半導体ウエハーに極めて細いスクライブライン(経線)を例えば基盤目状に引いた後、外力によってウエハーを割り半導体ウエハーからチップ状にカットする。このようにして窒化物系化合物半導体であるLEDチップ103を形成させることができる。

【0034】本発明の発光ダイオードにおいて白色系を発光させる場合は、粒子状蛍光体との補色等を考慮してLEDチップ103の主発光波長は400nm以上530nm以下が好ましく、420nm以上490nm以下がより好ましい。LEDチップ103と粒子状蛍光体との効率をそれぞれより向上させるためには、450nm以上475nm以下がさらに好ましい。

【0035】(パッケージ102)パッケージ102は、LEDチップ103を凹部内に固定保護する支持体として働く。また、外部との電気的接続が可能な外部電極104を有する。LEDチップ103の数や大きさに合わせて複数の開口部を持ったパッケージ102とすることもできる。また、好適には遮光機能を持たせるために黒や灰色などの暗色系に着色させる、或いはパッケージ102の発光観測表面側が暗色系に着色されている。パッケージ102は、LEDチップ103をさらに外部環境から保護するためにコーティング部111、112に加えて透光性保護体であるモールド部材106を設けることもできる。パッケージ102は、コーティング部111、112やモールド部材106との接着性がよく剛性の高いものが好ましい。LEDチップ103と外部とを電気的に遮断させるために絶縁性を有することが望まれる。さらに、パッケージ102は、LEDチップ103などからの熱の影響をうけた場合、モールド部材1

06との密着性を考慮して熱膨張率の小さい物が好ましい。

【0036】パッケージ102の凹部内表面は、エンボス加工させて接着面積を増やしたり、プラズマ処理してモールド部材との密着性を向上させることもできる。パッケージ102は、外部電極104と一体的に形成させてもよく、パッケージ102が複数に分かれ、はめ込みなどにより組み合わせて構成させてもよい。このようなパッケージ102は、インサート成形などにより比較的簡単に形成することができる。パッケージ材料としてポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、液晶ポリマー（LCP）、ABS樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、PBT樹脂等の樹脂やセラミックなどを用いることができる。また、パッケージ102を暗色系に着色させる着色剤としては種々の染料や顔料が好適に用いられる。具体的には、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ やカーボンブラックなどが好適に挙げられる。

【0037】LEDチップ103とパッケージ102との接着は熱硬化性樹脂などによって行うことができる。具体的には、エポキシ樹脂、アクリル樹脂やイミド樹脂などが挙げられる。また、LEDチップ103を配置固定させると共にパッケージ102内の外部電極104と電気的に接続させるためにはAgペースト、カーボンペースト、ITOペースト、金属バンプ等が好適に用いられる。

【0038】（外部電極104）外部電極104は、パッケージ102外部からの電力を内部に配置されたLEDチップ103に供給させるために用いられるためのものである。そのためパッケージ102上に設けられた導電性を有するパターンやリードフレームを利用したものなど種々のものが挙げられる。また、外部電極104は放熱性、電気伝導性、LEDチップ103の特性などを考慮して種々の大きさに形成させることができる。外部電極104は、各LEDチップ103を配置すると共にLEDチップ103から放出された熱を外部に放熱させるため熱伝導性がよいことが好ましい。外部電極104の具体的な電気抵抗としては $300\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下が好ましく、より好ましくは、 $3\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下である。また、具体的な熱伝導度は、 $0.01\text{cal}/(\text{s})(\text{cm}^2)(^\circ\text{C}/\text{cm})$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.5\text{cal}/(\text{s})(\text{cm}^2)(^\circ\text{C}/\text{cm})$ 以上である。

【0039】このような外部電極104としては、銅やりん青銅板表面に銀、パラジウム或いは金などの金属メッキや半田メッキなどを施したものが好適に用いられる。外部電極104としてリードフレームを利用した場合は、電気伝導度、熱伝導度によって種々利用できるが加工性の観点から板厚 $0.1\text{mm}$ から $2\text{mm}$ が好ましい。ガラスエポキシ樹脂やセラミックなどの支持体上などに設けられた外部電極104としては、銅箔やタング

ステン層を形成させることができる。プリント基板上に金属箔を用いる場合は、銅箔などの厚みとして $18\sim 70\mu\text{m}$ とすることが好ましい。また、銅箔等の上に金、半田メッキなどを施しても良い。

【0040】（導電性ワイヤー105）導電性ワイヤー105としては、LEDチップ103の電極とのオーミック性、機械的接続性、電気伝導性及び熱伝導性がよいものが求められる。熱伝導度としては $0.01\text{cal}/(\text{s})(\text{cm}^2)(^\circ\text{C}/\text{cm})$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.5\text{cal}/(\text{s})(\text{cm}^2)(^\circ\text{C}/\text{cm})$ 以上である。また、作業性などを考慮して導電性ワイヤー105の直径は、好ましくは、 $\Phi 10\mu\text{m}$ 以上、 $\Phi 45\mu\text{m}$ 以下である。このような導電性ワイヤー105として具体的には、金、銅、白金、アルミニウム等の金属及びそれらの合金を用いた導電性ワイヤーが挙げられる。このような導電性ワイヤー105は、各LEDチップ103の電極と、インナー・リード及びマウント・リードなどと、をワイヤーボンディング機器によって容易に接続させることができる。

【0041】（モールド部材106）モールド部材106は、発光ダイオードの使用用途に応じてLEDチップ103、導電性ワイヤー105、粒子状蛍光体が含有されたコーティング部111、112などを外部から保護するために設けることができる。モールド部材106は、各種樹脂や硝子などを用いて形成させることができる。モールド部材106の具体的材料としては、主としてエポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂などの耐候性に優れた透明樹脂や硝子などが好適に用いられる。また、モールド部材に拡散剤を含有させることによってLEDチップ103からの指向性を緩和させ視野角を増やすこともできる。このような、モールド部材106は、コーティング部の結着剤と同じ材料を用いても良いし異なる材料としても良い。以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は具体的実施例のみに限定されるものではないことは言うまでもない。

#### 【0042】

【実施例】（実施例1）LEDチップとして主発光ピークが $460\text{nm}$ の $\text{In}_0.2\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 半導体を用いた。LEDチップは、洗浄させたサファイヤ基板上にTMG（トリメチルガリウム）ガス、TMI（トリメチルインジウム）ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキャリアガスと共に流し、MOCVD法で窒化ガリウム系化合物半導体を成膜させることにより形成させた。ドーパントガスとして $\text{SiH}_4$ と $\text{Cp}_2\text{Mg}$ と、を切り替えることによってN型導電性を有する窒化ガリウム系半導体とP型導電性を有する窒化ガリウム系半導体を形成しPN接合を形成させる。半導体発光素子として、N型導電性を有する窒化ガリウム半導体であるコンタクト層と、P型導電性を有する窒化ガリウムアルミニウム半導体であるクラッド層、P型導電性を有する窒化ガリウム半導体で

あるコンタクト層を形成させた。N型導電性を有するコンタクト層とP型導電性を有するクラッド層との間に厚さ約3 nmであり、単一量子井戸構造とされるノンドープInGa<sub>N</sub>の活性層を形成させた。(なお、サファイア基板には低温で窒化ガリウム半導体を形成させバッファ層とさせてある。また、P型導電性を有する半導体は、成膜後400℃以上でアニールさせてある。)エッチングによりサファイア基板のPN各半導体表面を露出させた後、スパッタリングにより各電極をそれぞれ形成させた。こうして出来上がった半導体ウエハーをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ発光素子として350μm角のLEDチップを形成させた。

【0043】一方、インサート成形によりポリカーボネート樹脂を用いてチップタイプLEDのパッケージを形成させた。チップタイプLEDのパッケージ内は、LEDチップが配される開口部を備えている。パッケージ中には、銀メッキした銅板を外部電極として配置させてある。パッケージ内部でLEDチップをエポキシ樹脂などを用いて固定させる。導電性ワイヤーである金線をLEDチップの各電極とパッケージに設けられた各外部電極とにそれぞれワイヤーボンディングさせ電氣的に接続させてある。こうしてLEDチップが配置されたパッケージを8280個形成させた。各パッケージの開口部を除く表面には、レジスト膜が形成されている。8280個のLEDチップが配置されたパッケージを純粋電解質が入った容器中に配置させる。

【0044】他方、粒子状蛍光体は、Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を稀酸で共沈させた。これを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムと混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アンモニウムを混合して坩堝に詰め、空气中1400℃の温度で3時間焼成して焼成品を得た。焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して形成させた。形成された(Y0.8Gd0.2)3Al5O12:Ce蛍光体をSiO<sub>2</sub>ゾル中に分散させる。

【0045】次に、酢酸でpHを5.0に調整した後、直ちにパッケージが配置された容器中に(Y0.8Gd0.2)3Al5O12:Ce蛍光体とSiO<sub>2</sub>ゾルを一挙に懸濁注入させる(図2(A))。静置後(Y0.8Gd0.2)3Al5O12:Ce蛍光体が沈降しパッケージ上に沈降する(図2(B))。容器内の廃液を除しLEDチップ上に粒子状蛍光体が堆積したパッケージを120度に加熱した空気で乾燥させる(図2(C))。この後に、容器から各発光ダイオードを取り出して発光ダイオードの非発光部に付着した粒子状蛍光体をレジストマスクごと除去することによってLEDチップ上とパッケージ底面との膜厚が共に約40μmと略等しいコーティング部を形成させることができる。さらに、LEDチップや粒子状蛍光体を外部応力、水分及び塵埃などから保護する目的でコー

ティング部が形成されたパッケージ開口部内にモールド部材として透光性エポキシ樹脂を形成させた。透光性エポキシ樹脂を混入後、150℃5時間に硬化させた。こうして図1の如き発光装置である発光ダイオードを形成させた。

【0046】得られた発光ダイオードに電力を供給させることによって白色系を発光させることができる。発光ダイオードの正面から色温度、演色性をそれぞれ測定した。色温度8090K、Ra(演色性指数)=87.5を示した。また、発光率は10.8lm/wであった。さらに、CIE色度図上のx, y=(0.305, 0.315)±0.03で囲まれた範囲内に、約8114個の各発光ダイオードが分布しており歩留まりは、約98%であった。

【0047】(比較例1)エポキシ樹脂中に(Y0.8Gd0.2)3Al5O12:Ce蛍光体を混合させてノズルから突出させコーティング部を形成させた以外は、実施例1と同様にして発光ダイオードを形成させた。形成された発光ダイオードの断面は、コーティング部の端面がはい上がっていると共に粒子状蛍光体の量が不均一であった。こうして形成された発光ダイオードの色度点を実施例1と同様に測定した。形成された発光ダイオードの色度点は、LEDチップの主発光ピークと蛍光体の主発光波長を結んだ線上に略位置していたが、歩留まりは約61%にしか過ぎなかった。

【0048】

【発明の効果】コーティングの厚みが均一な本発明の発光ダイオードとすることにより各方位による色度のずれが極めて少なく、発光観測面から見て色調ずれがない発光ダイオードとさせることができる。また、歩留まりの高い発光ダイオードとすることができる。

【0049】特に、本発明の請求項1に記載の構成とすることにより高輝度、長時間の使用においても色ずれ、発光率の低下が極めて少ない発光ダイオードとすることができる。

【0050】本発明の請求項2の構成とすることにより、より耐光性及び発光効率の高い発光ダイオードとすることができる。

【0051】本発明の請求項3の構成とすることにより、高輝度、長時間の使用においてもより輝度の低下や色ずれが少なく白色系が発光可能な発光ダイオードとすることができる。

【0052】本発明の請求項4の構成とすることにより、白色発光可能でより発光効率の高い発光ダイオードとすることができる。

【0053】本発明の請求項5の構成とすることにより、高輝度、長時間の使用においてもより輝度の低下や色ずれが少なく白色系が発光可能な発光ダイオードとすることができる。

【0054】本発明の請求項6の方法とすることによ

り、発光むらがなく、且つ大量に均一発光可能な発光ダイオードを歩留まりよく形成させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の発光装置であるチップタイプLEDの模式的断面図である。

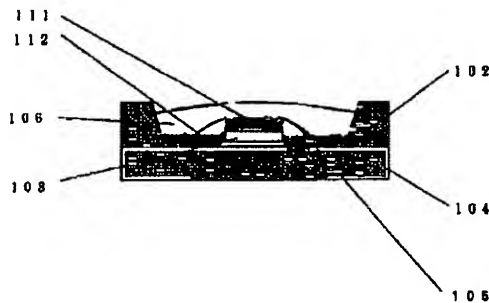
【図2】図2は、本発明の発光ダイオードを形成させる形成装置を示した模式図である。

【符号の説明】

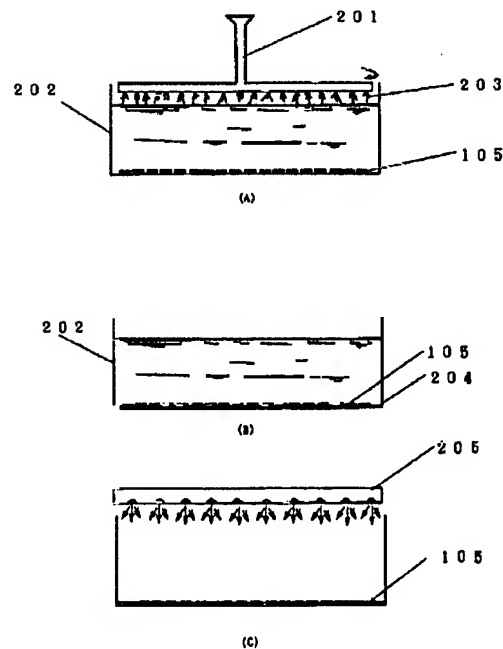
111・・・LEDチップ上のコーティング部  
112・・・支持体上のコーティング部  
102・・・パッケージ

103・・・LEDチップ  
104・・・外部電極  
105・・・導電性ワイヤー  
106・・・モールド部材  
201・・・コーティング部の材料を噴出させる排出手段  
202・・・容器  
203・・・ノズルから噴出されたコーティング部の材料  
204・・・蛍光体膜  
205・・・加温エアを吹き付けれる乾燥装置

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成14年2月12日(2002.2.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】発光ダイオードおよびその形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に配置されたLEDチップと、該LEDチップからの発光の少なくとも一部を吸収し波長変換して発光する粒子状蛍光体と、を有する発光ダイオードであって、

前記LEDチップ上及び前記支持体上に、前記粒子状蛍光体と共に少なくともSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B及びアルカリ土類元素の一種又は二種以上を有する酸化物を含むコーティング層を有することを特徴とする発光ダイオード。

【請求項2】 前記支持体は、外部との電氣的接続が可能な外部電極を有し、前記LEDチップは前記外部電極上に配置されていることを特徴とする請求項1記載の発光ダイオード。

【請求項3】 前記LEDチップの発光層が窒化物系化合物半導体であり、且つ前記粒子状蛍光体がセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体である請求項1乃至2記載の発光ダイオード。

【請求項4】 前記LEDチップの主発光ピークが40

0 nmから530 nmであり、且つ前記粒子状蛍光体の主発光波長が前記LEDチップの主発光ピークよりも長い請求項3記載の発光ダイオード。

【請求項5】 前記LEDチップの発光層が窒化物系化合物半導体であり、且つ前記粒子状蛍光体が $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ である請求項1乃至2記載の発光ダイオード。ただし、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、Reは、Y、Gd、Laから選択される少なくとも一種の元素である請求項1乃至2記載の発光ダイオード。

【請求項6】 LEDチップが配置された支持体上に、前記LEDチップからの発光の少なくとも一部を吸収し波長変換して発光する粒子状蛍光体と共に少なくともSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B及びアルカリ土類元素の一種又は二種以上を有する酸化物を含むコーティング層を有する発光ダイオードの形成方法であって、前記コーティング層は、前記酸化物ゾル中に前記粒子状蛍光体を分散したものを、前記支持体上に一挙に懸濁注入する第一の工程と、前記第一の工程後、前記支持体を乾燥する第二の工程と、により形成されることを特徴とする発光ダイオードの形成方法。

【請求項7】 前記第一の工程は、前記酸化物ゾル中に前記粒子状蛍光体を分散したものを、ノズルから噴出させて前記支持体上に一挙に懸濁注入することを特徴とする請求項6記載の発光ダイオードの形成方法。

【請求項8】 前記第二の工程は、上記乾燥は、120℃の加温エアを吹き付けて行われることを特徴とする請求項6または7に記載の発光ダイオードの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、LEDディスプレイ、バックライト光源、信号機、照光式スイッチ、各種センサー及び各種インジケータなどに利用される発光装置に係わり、特に発光素子からの発光を波長変換して発光可能な蛍光体を有する発光ダイオードにおいて、発光方位、色調ムラ及び量産性を改善した発光ダイオード及びその形成方法に関する。

【0002】

【従来技術】発光装置である発光ダイオード（以下、LEDとも呼ぶ。）は、小型で効率が良く鮮やかな色の発光をする。また、半導体素子であるため球切れなどの心配がない。駆動特性に優れ、振動やON/OFF点灯の繰り返しに強いという特徴を有する。そのため各種インジケータや種々の光源として利用されている。しかしながら、LEDは優れた単色性ピーク波長を有するが故に白色系などの発光波長を発光することができない。

【0003】そこで、本出願人は、青色発光ダイオードと蛍光物質により青色発光ダイオードからの発光を色変換させて他の色などが発光可能な発光ダイオードとし

て、特開平5-152609号公報、特開平7-99345号公報などに記載された発光ダイオードを開発した。これらの発光ダイオードによって、1種類のLEDチップを用いて白色系や青色LEDチップを用いた緑色など他の発光色を発光させることができる。

【0004】具体的には、青色系が発光可能なLEDチップなどをリードフレームの先端に設けられたカップ上などに配置する。LEDチップは、LEDチップが設けられたメタルステムやメタルポストとそれぞれ電氣的に接続させる。そして、LEDチップを被覆する樹脂モールド部材中などにLEDチップからの光を吸収し波長変換する蛍光物質を含有させて形成させてある。青色系の発光ダイオードと、その発光を吸収し黄色系を発光する蛍光物質などを選択することにより、混色を利用して白色系を発光させることができる。これは、十分な輝度を発光する白色系発光ダイオードとして利用することができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この発光ダイオードは、所望通りの色に形成されにくい傾向にある。発光ダイオードを量産させた場合において、各発光ダイオードがそれぞれ所望の色度範囲に形成させることが難しく歩留まりが低下する傾向にある。また、発光ダイオードの発光観測面において僅かながら色むらを生じるという問題がある。

【0006】具体的には、発光観測面側から見て発光素子であるLEDチップが配置された中心部が青色ぼく、その周囲方向にリング状に黄、緑や赤色ばい部分が見られる場合がある。人間の色調感覚は、白色において特に敏感である。そのため、わずかな色調差でも赤ばい白、緑色ばい白、黄色ばい白等と感じる。

【0007】このような発光観測面を直視することによって生ずる色むらは、品質上好ましくないばかりでなく表示装置に利用したときの表示面における色むらや、光センサーなど精密機器における誤差を生ずることにもなる。さらに、より厳しい条件として高輝度長時間の使用においては発光ダイオードの輝度が低下する傾向がある。本発明は上記問題点を解決し発光観測面における色調むらや発光ダイオードごとのバラツキが極めて少なく、量産性の良い発光ダイオードを形成させることにあ

る。

【課題を解決するための手段】本発明は、支持体上に配置されたLEDチップと、該LEDチップからの発光の少なくとも一部を吸収し波長変換して発光する粒子状蛍光体と、を有する発光ダイオードであって、前記LEDチップ上及び前記支持体上に、前記粒子状蛍光体と共に少なくともSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B及びアルカリ土類元素の一種又は二種以上を有する酸化物を含むコーティング層を有することを特徴とする発光ダイ

オードである。

【0009】また、請求項2に記載の本発明の発光ダイオードは、前記支持体は、外部との電気的接続が可能な外部電極を有し、前記LEDチップは前記外部電極上に配置されていることを特徴とする請求項1記載の発光ダイオードである。

【0010】請求項3に記載の本発明の発光ダイオードは、前記LEDチップの発光層が窒化物系化合物半導体であり、且つ前記粒子状蛍光体がセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体である請求項1乃至2記載の発光ダイオードである。

【0011】請求項4に記載の本発明の発光ダイオードは、前記LEDチップの主発光ピークが400nmから530nmであり、且つ前記粒子状蛍光体の主発光波長が前記LEDチップの主発光ピークよりも長い請求項3記載の発光ダイオードである。

【0012】請求項5に記載の本発明の発光ダイオードは、前記LEDチップの発光層が窒化物系化合物半導体であり、且つ前記粒子状蛍光体が $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ である請求項1乃至2記載の発光ダイオードである。

【0013】ただし、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、Reは、Y、Gd、Laから選択される少なくとも一種の元素である請求項1乃至2記載の発光ダイオードである。

【0014】請求項6に記載の本発明の形成方法は、LEDチップが配置された支持体上に、前記LEDチップからの発光の少なくとも一部を吸収し波長変換して発光する粒子状蛍光体と共に少なくともSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B及びアルカリ土類元素の一種又は二種以上を有する酸化物を含むコーティング層を有する発光ダイオードの形成方法であって、前記コーティング層は、前記酸化物ゾル中に前記粒子状蛍光体を分散したものを、前記支持体上に一挙に懸濁注入する第一の工程と、前記第一の工程後、前記支持体を乾燥する第二の工程と、により形成されることを特徴とする発光ダイオードの形成方法である。

【0015】請求項7に記載の本発明の形成方法は、前記第一の工程は、前記酸化物ゾル中に前記粒子状蛍光体を分散したものを、ノズルから噴出させて前記支持体上に一挙に懸濁注入することを特徴とする請求項6記載の発光ダイオードの形成方法である。

【0016】請求項8に記載の本発明の形成方法は、前記第二の工程は、上記乾燥は、120℃の加温エアを吹き付けて行われることを特徴とする請求項6または7に記載の発光ダイオードの形成方法である。

【作用】本発明は、粒子状蛍光体が含有されたコーティング部の厚みがLEDチップ上及びLEDチップが配置された基体上の何れにおいても略等しい。LEDチップから放出された光の光路長差が比較的等しく均一な発光特性を得ることができる。また、発光面における色むら

や発光ダイオードごとのバラツキのきわめて少なくすることができ。さらに、複数のLEDチップが配置されたパッケージ上に粒子状蛍光体を沈降堆積させることにより、一度に大量の発光ダイオードを量産性良く形成させることができる。LED上に配置される粒子状蛍光体の量がきわめて少量であっても粒子状蛍光体の量（コーティング部の厚み）を均等に制御させることができる。そのため、よりバラツキの少ない発光ダイオードを形成させることができる。

【0017】コーティング部がSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B及びアルカリ土類元素の一種又は二種以上を有する酸化物である無機物で粒子状蛍光体をバインドする。これによりLEDチップからの比較的高いエネルギー光を高密度に照射した場合でもコーティング部が着色劣化することがなくなる。そのため、長時間高輝度に発光させても輝度が低下することがない発光ダイオードとすることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明者は種々の実験の結果、LEDチップ上に配置された粒子状蛍光体と、それ以外の支持体上に配置された粒子状蛍光体とを略均等に配分させることによって発光観測面における色調むらや発光装置ごとのバラツキを改善できることを見出し本発明を成すに至った。

【0019】発光観測面における色調むらや発光ダイオードごとのバラツキは、コーティング部形成時にコーティング部中に含まれる粒子状蛍光体の平面分布における傾きが生ずることにより生ずると考えられる。即ち、コーティング部は粒子状蛍光体を含有させた樹脂を先の細いノズルの如き管から吐出させることによって所望のカップ上に配置させることができる。

【0020】しかし、バインダー中に含有された粒子状蛍光体をLEDチップ上に等量均一且つ、高速に塗布させることは極めて難しい。また、バインダーの粘度やコーティング部と接するパッケージ表面などの表面張力により、最終的に形成されるコーティング部の形状が一定しない。コーティング部の厚み（粒子状蛍光体の量）が部分的に異なり、LEDチップからの光量、粒子状蛍光体からの光量が部分的に異なる。

【0021】そのため発光観測面上において部分的にLEDチップからの発光色が強くなったり、蛍光体からの発光色が強くなり色調むらが生ずる。また、各発光ダイオードごとのバラツキが生ずると考えられる。本発明では、LEDチップ上とそれ以外に形成される粒子状蛍光体が均一に配置させることにより、色調むらや指向性などを改善させることができるものである。以下、本発明の構成部材について詳述する。

（コーティング部111、112）本発明に用いられるコーティング部111、112とは、モールド部材とは別にマウント・リードのカップ内やパッケージの開口部



内などに設けられるものでありLEDチップ103の発光を変換する粒子状蛍光体及び粒子状蛍光体を結着する樹脂や硝子などである。本発明のコーティング部111、112は、LEDチップ103上に設けられたコーティング部111の厚みとLEDチップ以外の支持体上に設けられたコーティング部112の厚みとが略等しい。LEDチップ103上に設けられたコーティング部111と、支持体となるパッケージの開口部表面に設けられたコーティング部112との厚みは、気相や液相中に分散させた粒子状蛍光体を静置させ沈降することにより比較的簡単に略等しく形成させることができる。

【0022】コーティング部では、カップなどによりLEDチップから放出される高エネルギー光などが反射もされるため高密度になる。さらに、粒子状蛍光体によっても反射散乱されコーティング部が高密度の高エネルギー光にさらされる場合がある。そのため、発光強度が強く高エネルギー光が発光可能な窒化物系半導体をLEDチップとして利用した場合は、それらの高エネルギー光に対して耐光性のあるSi、Al、Ga、Ti、Ge、P、B及びアルカリ土類金属の1種又は2種以上有する酸化物を結着剤として利用することが好ましい。

【0023】コーティング部の具体的主材料の一つとしては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MSiO}_3$ （なお、Mとしては、Zn、Ca、Mg、Ba、Srなどが挙げられる。）などの透光性無機部材に粒子状蛍光体を含有させたものが好適に用いられる。これらの透光性無機部材により粒子状蛍光体が結着され層状にLEDチップや支持体上に堆積される。なお、コーティング部には、粒子状蛍光体と共に紫外線吸収剤を含有させても良い。

【0024】このようなコーティング部111、121は、コーティング部111、121の材料となる粒子状蛍光体と結着剤とをよく混合させ容器202内に排出手段201のノズルから噴出する。容器202内には、LEDチップを有するパッケージ105が配置されている。ノズルから噴出された材料は、懸濁液として容器202内にたまる。容器202を静置しておくと、蛍光体粒子が沈降し容器202の底に蛍光体膜204が形成される。上澄液を排出後、乾燥装置205から放出される加温エアを吹き付け乾燥させる。その後、各パッケージ105を取り出すことにより粒子状蛍光体を有する発光ダイオードとすることができる。

（粒子状蛍光体）本発明に用いられる蛍光体としては、少なくともLEDチップ103の半導体発光層から発光された光で励起されて発光する粒子状蛍光体をいう。LEDチップ103が発光した光と、粒子状蛍光体が発光した光が補色関係などにある場合、それぞれの光を混色させることで白色を発光することができる。具体的には、LEDチップ103からの光と、それによって励起され発光する粒子状蛍光体の光がそれぞれ光の3原色（赤色系、緑色系、青色系）に相当する場合やLEDチ

ップ103が発光した青色の光と、それによって励起され発光する粒子状蛍光体の黄色の光が挙げられる。

【0025】発光ダイオードの発光色は、粒子状蛍光体と粒子状蛍光体の結着剤として働く各種樹脂やガラスなどの無機部材などとの比率、粒子状蛍光体の沈降時間、粒子状蛍光体の形状などを種々調整すること及びLEDチップの発光波長を選択することにより電球色など任意の白色系の色調を提供させることができる。発光ダイオードの外部には、LEDチップからの光と蛍光体からの光がモールド部材を効率よく透過することが好ましい。

【0026】具体的な粒子状蛍光体としては、銅で付活された硫化カドミ亜鉛やセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体が挙げられる。特に、高輝度且つ長時間の使用時においては $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ （ $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、但し、Reは、Y、Gd、Laからなる群より選択される少なくとも一種の元素である。）などが好ましい。粒子状蛍光体として特に $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ を用いた場合には、LEDチップと接する或いは近接して配置され放射照度として $(E_e) = 3\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上 $10\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下においても高効率に十分な耐光性を有する発光ダイオードとすることができる。

【0027】 $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体は、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、励起スペクトルのピークが470nm付近などにさせることができる。また、発光ピークも530nm付近にあり720nmまで裾を引くブロードな発光スペクトルを持たせることができる。しかも、組成のAlの一部をGaで置換することで発光波長が短波長にシフトし、また組成のYの一部をGdで置換することで、発光波長が長波長へシフトする。このように組成を変化することで発光色を連続的に調節することが可能である。したがって、長波長側の強度がGdの組成比で連続的に変えられるなど窒化物半導体の青色系発光を利用して白色系発光に変換するための理想条件を備えている。

【0028】このような蛍光体は、Y、Gd、Ce、Sm、Al、La及びGaの原料として酸化物、又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ce、Smの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を稀酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウム、酸化ガリウムとを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空気中1350～1450℃の温度範囲で2～5時間焼成して焼成品を得る。次に焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通すことで所望の粒子状蛍光体を得ることができる。

【0029】本発明の発光ダイオードにおいて、粒子状蛍光体は、2種類以上の粒子状蛍光体を混合させてもよい。即ち、Al、Ga、Y、La及びGdやSmの含有量が異なる2種類以上の $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体を混合させてRGBの波長成分を増やすことができる。また、現在のところ半導体発光素子の発光波長には、バラツキが生ずるものがあるため2種類以上の蛍光体を混合調整させて所望の白色光などを得ることができる。具体的には、発光素子の発光波長に合わせて色度点の異なる蛍光体の量を調整し含有させることでその蛍光体間と発光素子で結ばれる色度図上の任意の点を発光させることができる。

【0030】このような粒子状蛍光体は、気相や液相中に分散させ均一に放出させることができる。気相や液相中での粒子状蛍光体は、自重によって沈降する。特に液相中においては懸濁液を静置させることで、より均一性の高い粒子状蛍光体を持つ層を形成させることができる。所望に応じて複数回繰り返すことにより所望の粒子状蛍光体量を形成することができる。

(LEDチップ103) 本発明に用いられるLEDチップ103とは、粒子状蛍光体を励起可能なものである。発光素子であるLEDチップ103は、MOCVD法等により基板上にGaAs、InP、GaAlAs、InGaAlP、InN、AlN、GaN、InGaN、AlGaN、InGaAlN等の半導体を発光層として形成させる。半導体の構造としては、MIS接合、PIN接合やPN接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。好ましくは、粒子状蛍光体を効率良く励起できる比較的短波長を効率よく発光可能な窒化物系化合物半導体(一般式 $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ 、ただし、 $0 \leq i$ 、 $0 \leq j$ 、 $0 \leq k$ 、 $i+j+k=1$ )である。

【0031】窒化ガリウム系化合物半導体を使用した場合、半導体基板にはサファイヤ、スピネル、SiC、Si、ZnO、GaN等の材料が好適に用いられる。結晶性の良い窒化ガリウムを形成させるためにはサファイヤ基板を用いることがより好ましい。サファイヤ基板上に半導体膜を成長させる場合、GaN、AlN等のバッファ層を形成しその上にPN接合を有する窒化ガリウム半導体を形成させることが好ましい。また、サファイヤ基板上に $\text{SiO}_2$ をマスクとして選択成長させたGaN単結晶自体を基板として利用することもできる。この場合、各半導体層を形成後 $\text{SiO}_2$ をエッチング除去させることによって発光素子とサファイヤ基板とを分離させることもできる。窒化ガリウム系化合物半導体は、不純物をドーピングしない状態でN型導電性を示す。発光効率を向上させるなど所望のN型窒化ガリウム半導体を形成さ

せる場合は、N型ドーパントとしてSi、Ge、Se、Te、C等を適宜導入することが好ましい。一方、P型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、P型ドーパントであるZn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等をドーピングさせる。

【0032】窒化ガリウム系化合物半導体は、P型ドーパントをドーピングしただけではP型化しにくい。P型ドーパント導入後に、炉による加熱、低速電子線照射やプラズマ照射等によりアニールすることでP型化させることが好ましい。具体的発光素子の層構成としては、窒化ガリウム、窒化アルミニウムなどを低温で形成させたバッファ層を有するサファイヤ基板や炭化珪素上に、窒化ガリウム半導体であるN型コンタクト層、窒化アルミニウム・ガリウム半導体であるN型クラッド層、Zn及びSiをドーピングさせた窒化インジウムガリウム半導体である活性層、窒化アルミニウム・ガリウム半導体であるP型クラッド層、窒化ガリウム半導体であるP型コンタクト層が積層されたものが好適に挙げられる。LEDチップ103を形成させるためにはサファイヤ基板を有するLEDチップ103の場合、エッチングなどによりP型半導体及びN型半導体の露出面を形成させた後、半導体層上にスパッタリング法や真空蒸着法などを用いて所望の形状の各電極を形成させる。SiC基板の場合、基板自体の導電性を利用して一対の電極を形成させることもできる。

【0033】次に、形成された半導体ウエハー等をダイヤモンド製の刃先を有するブレードが回転するダイシングソーにより直接フルカットするか、又は刃先幅よりも広い幅の溝を切り込んだ後(ハーフカット)、外力によって半導体ウエハーを割る。あるいは、先端のダイヤモンド針が往復直線運動するスクライバーにより半導体ウエハーに極めて細いスクライブライン(経線)を例えば基盤目状に引いた後、外力によってウエハーを割り半導体ウエハーからチップ状にカットする。このようにして窒化物系化合物半導体であるLEDチップ103を形成させることができる。

【0034】本発明の発光ダイオードにおいて白色系を発光させる場合は、粒子状蛍光体との補色等を考慮してLEDチップ103の主発光波長は400nm以上530nm以下が好ましく、420nm以上490nm以下がより好ましい。LEDチップ103と粒子状蛍光体との効率をそれぞれより向上させるためには、450nm以上475nm以下がさらに好ましい。

(パッケージ102) パッケージ102は、LEDチップ103を凹部内に固定保護する支持体として働く。また、外部との電気的接続が可能な外部電極104を有する。LEDチップ103の数や大きさに合わせて複数の開口部を持ったパッケージ102とすることもできる。また、好適には遮光機能を持たせるために黒や灰色などの暗色系に着色させる、或いはパッケージ102の発光



観測表面側が暗色系に着色されている。パッケージ102は、LEDチップ103をさらに外部環境から保護するためにコーティング部111、112に加えて透光性保護体であるモールド部材106を設けることもできる。パッケージ102は、コーティング部111、112やモールド部材106との接着性がよく剛性の高いものが好ましい。LEDチップ103と外部とを電気的に遮断させるために絶縁性を有することが望まれる。さらに、パッケージ102は、LEDチップ103などからの熱の影響をうけた場合、モールド部材106との密着性を考慮して熱膨張率の小さい物が好ましい。

【0035】パッケージ102の凹部内表面は、エンボス加工させて接着面積を増やしたり、プラズマ処理してモールド部材との密着性を向上させることもできる。パッケージ102は、外部電極104と一体的に形成させてもよく、パッケージ102が複数に分かれ、はめ込みなどにより組み合わせて構成させてもよい。このようなパッケージ102は、インサート成形などにより比較的簡単に形成することができる。パッケージ材料としてポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンサルファイド ( PPS )、液晶ポリマー ( LCP )、ABS樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、PBT樹脂等の樹脂やセラミックなどを用いることができる。また、パッケージ102を暗色系に着色させる着色剤としては種々の染料や顔料が好適に用いられる。具体的には、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  やカーボンブラックなどが好適に挙げられる。

【0036】LEDチップ103とパッケージ102との接着は熱硬化性樹脂などによって行うことができる。具体的には、エポキシ樹脂、アクリル樹脂やイミド樹脂などが挙げられる。また、LEDチップ103を配置固定させると共にパッケージ102内の外部電極104と電気的に接続させるためにはAgペースト、カーボンペースト、ITOペースト、金属バンプ等が好適に用いられる。

(外部電極104) 外部電極104は、パッケージ102外部からの電力を内部に配置されたLEDチップ103に供給させるために用いられるためのものである。そのためパッケージ102上に設けられた導電性を有するパターンやリードフレームを利用したものなど種々のものが挙げられる。また、外部電極104は放熱性、電気伝導性、LEDチップ103の特性などを考慮して種々の大きさに形成させることができる。外部電極104は、各LEDチップ103を配置すると共にLEDチップ103から放出された熱を外部に放熱させるため熱伝導性がよいことが好ましい。外部電極104の具体的な電気抵抗としては $300\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下が好ましく、より好ましくは、 $3\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下である。また、具体的な熱伝導度は、 $0.01\text{cal}/(\text{s})(\text{cm}^2)(^\circ\text{C}/\text{cm})$ 以上が好ましく、より好ましくは  $0.5\text{cal}/$

$(\text{s})(\text{cm}^2)(^\circ\text{C}/\text{cm})$  以上である。

【0037】このような外部電極104としては、銅やりん青銅板表面に銀、パラジウム或いは金などの金属メッキや半田メッキなどを施したものが好適に用いられる。外部電極104としてリードフレームを利用した場合は、電気伝導度、熱伝導度によって種々利用できるが加工性の観点から板厚0.1mmから2mmが好ましい。ガラスエポキシ樹脂やセラミックなどの支持体上などに設けられた外部電極104としては、銅箔やタングステン層を形成させることができる。プリント基板上に金属箔を用いる場合は、銅箔などの厚みとして18~70 $\mu\text{m}$ とすることが好ましい。また、銅箔等の上に金、半田メッキなどを施しても良い。

(導電性ワイヤー105) 導電性ワイヤー105としては、LEDチップ103の電極とのオーミック性、機械的接続性、電気伝導性及び熱伝導性がよいものが求められる。熱伝導度としては $0.01\text{cal}/(\text{s})(\text{cm}^2)(^\circ\text{C}/\text{cm})$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.5\text{cal}/(\text{s})(\text{cm}^2)(^\circ\text{C}/\text{cm})$ 以上である。また、作業性などを考慮して導電性ワイヤー105の直径は、好ましくは、 $\Phi 10\mu\text{m}$ 以上、 $\Phi 45\mu\text{m}$ 以下である。このような導電性ワイヤー105として具体的には、金、銅、白金、アルミニウム等の金属及びそれらの合金を用いた導電性ワイヤーが挙げられる。このような導電性ワイヤー105は、各LEDチップ103の電極と、インター・リード及びマウント・リードなどと、をワイヤーボンディング機器によって容易に接続させることができる。

(モールド部材106) モールド部材106は、発光ダイオードの使用用途に応じてLEDチップ103、導電性ワイヤー105、粒子状蛍光体が含まれたコーティング部111、112などを外部から保護するために設けることができる。モールド部材106は、各種樹脂や硝子などを用いて形成させることができる。モールド部材106の具体的な材料としては、主としてエポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂などの耐熱性に優れた透明樹脂や硝子などが好適に用いられる。また、モールド部材に拡散剤を含有させることによってLEDチップ103からの指向性を緩和させ視野角を増やすこともできる。このような、モールド部材106は、コーティング部の結着剤と同じ材料を用いても良い異なる材料としても良い。以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は具体的実施例のみに限定されるものではないことは言うまでもない。

【0038】

【実施例】(実施例1) LEDチップとして主発光ピークが460nmの $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 半導体を用いた。LEDチップは、洗浄させたサファイヤ基板上にTMG (トリメチルガリウム) ガス、TMI (トリメチルインジウム) ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキ

キャリアガスと共に流し、MOCVD法で窒化ガリウム系化合物半導体を成膜させることにより形成させた。ドーパントガスとして $\text{SiH}_4$ と $\text{Cp}_2\text{Mg}$ と、を切り替えることによってN型導電性を有する窒化ガリウム系半導体とP型導電性を有する窒化ガリウム系半導体を形成しPN接合を形成させる。半導体発光素子として、N型導電性を有する窒化ガリウム半導体であるコンタクト層と、P型導電性を有する窒化ガリウムアルミニウム半導体であるクラッド層、P型導電性を有する窒化ガリウム半導体であるコンタクト層を形成させた。N型導電性を有するコンタクト層とP型導電性を有するクラッド層との間に厚さ約3nmであり、単一量子井戸構造とされるノンドープInGa $\text{N}$ の活性層を形成させた。(なお、サファイア基板には低温で窒化ガリウム半導体を形成させバッファ層とさせてある。また、P型導電性を有する半導体は、成膜後400℃以上でアニールさせてある。)

エッチングによりサファイア基板のPN各半導体表面を露出させた後、スパッタリングにより各電極をそれぞれ形成させた。こうして出来上がった半導体ウエハーをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ発光素子として350 $\mu\text{m}$ 角のLEDチップを形成させた。

【0039】一方、インサート成形によりポリカーボネート樹脂を用いてチップタイプLEDのパッケージを形成させた。チップタイプLEDのパッケージ内は、LEDチップが配される開口部を備えている。パッケージ中には、銀メッキした銅板を外部電極として配置させてある。パッケージ内部でLEDチップをエポキシ樹脂などを用いて固定させる。導電性ワイヤーである金線をLEDチップの各電極とパッケージに設けられた各外部電極とにそれぞれワイヤーボンディングさせ電気的に接続させてある。こうしてLEDチップが配置されたパッケージを8280個形成させた。各パッケージの開口部を除く表面には、レジスト膜が形成されている。8280個のLEDチップが配置されたパッケージを純粋電解質が入った容器中に配置させる。

【0040】他方、粒子状蛍光体は、Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を蔭酸で共沈させた。これを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムと混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アンモニウムを混合して坩堝に詰め、空气中1400℃の温度で3時間焼成して焼成品を得た。焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して形成させた。形成された $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体を $\text{SiO}_2$ ゾル中に分散させる。

【0041】次に、酢酸でpHを5.0に調整した後、直ちにパッケージが配置された容器中に $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体と $\text{SiO}_2$ ゾルを一挙に懸濁注入させる(図2(A))。静置後 $(\text{Y}_{0.8}$

$\text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体が沈降しパッケージ上に沈降する(図2(B))。容器内の廃液を除去しLEDチップ上に粒子状蛍光体が堆積したパッケージを120度に加熱した空気で乾燥させる(図2(C))。この後に、容器から各発光ダイオードを取り出して発光ダイオードの非発光部に付着した粒子状蛍光体をレジストマスクごと除去することによってLEDチップ上とパッケージ底面との膜厚が共に約40 $\mu\text{m}$ と略等しいコーティング部を形成させることができる。さらに、LEDチップや粒子状蛍光体を外部応力、水分及び塵埃などから保護する目的でコーティング部が形成されたパッケージ開口部内にモールド部材として透光性エポキシ樹脂を形成させた。透光性エポキシ樹脂を混入後、150℃5時間にて硬化させた。こうして図1の如き発光装置である発光ダイオードを形成させた。

【0042】得られた発光ダイオードに電力を供給させることによって白色系を発光させることができる。発光ダイオードの正面から色温度、演色性をそれぞれ測定した。色温度8090K、Ra(演色性指数)=87.5を示した。また、発光光率は10.8lm/wであった。さらに、CIE色度図上のx, y=(0.305, 0.315)±0.03で囲まれた範囲内に、約8114個の各発光ダイオードが分布しており歩留まりは、約98%であった。

(比較例1)エポキシ樹脂中に $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体を混合させてノズルから突出させコーティング部を形成させた以外は、実施例1と同様にして発光ダイオードを形成させた。形成された発光ダイオードの断面は、コーティング部の端面がはい上がっていると共に粒子状蛍光体の量が不均一であった。こうして形成された発光ダイオードの色度点を実施例1と同様に測定した。形成された発光ダイオードの色度点は、LEDチップの主発光ピークと蛍光体の主発光波長を結んだ線上に略位置していたが、歩留まりは約61%にしか過ぎなかった。

【0043】

【発明の効果】コーティングの厚みが均一な本発明の発光ダイオードとすることにより各方位による色度のずれが極めて少なく、発光観測面から見て色調ずれがない発光ダイオードとさせることができる。また、歩留まりの高い発光ダイオードとすることができる。

【0044】特に、本発明の請求項1に記載の構成とすることにより高輝度、長時間の使用においても色ずれ、発光光率の低下が極めて少ない発光ダイオードとすることができる。即ち、本発明の請求項1に記載の構成とすることによりLEDチップからの比較的高いエネルギー光を高密度に照射した場合でもコーティング部が着色劣化することがなくなる。そのため、長時間高輝度に発光させても輝度が低下することがない発光ダイオードとすることができる。

【0045】本発明の請求項2の構成とすることにより、LEDチップから放出された熱を外部に放熱させることが可能である。

【0046】本発明の請求項3の構成とすることにより、高輝度、長時間の使用においてもより輝度の低下や色ずれが少なく白色系が発光可能な発光ダイオードとすることができる。

【0047】本発明の請求項4の構成とすることにより、白色発光可能でより発光効率の高い発光ダイオードとすることができる。

【0048】本発明の請求項5の構成とすることにより、高輝度、長時間の使用においてもより輝度の低下や色ずれが少なく白色系が発光可能な発光ダイオードとすることができる。

【0049】本発明の請求項6に記載の方法とすることにより、発光むらがなく、且つ大量に均一発光可能な発光ダイオードを歩留まりよく形成させることができる。

【0050】本発明の請求項7に記載の方法とすることにより、より均一性の高い粒子状蛍光体を持つ層を形成させることができ、所望に応じて複数回繰り返すことにより所望の蛍光体量を形成することができる。

【0051】本発明の請求項8に記載の方法とすることにより、発光むらがなく、且つ大量に均一発光可能な発

光ダイオードをさらに歩留まりよく形成させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の発光装置であるチップタイプLEDの模式的断面図である。

【図2】図2は、本発明の発光ダイオードを形成させる形成装置を示した模式図である。

【符号の説明】

- 111・・・LEDチップ上のコーティング部
- 112・・・支持体上のコーティング部
- 102・・・パッケージ
- 103・・・LEDチップ
- 104・・・外部電極
- 105・・・導電性ワイヤー
- 106・・・モールド部材
- 201・・・コーティング部の材料を噴出させる排出手段
- 202・・・容器
- 203・・・ノズルから噴出されたコーティング部の材料
- 204・・・蛍光体膜
- 205・・・加温エアを吹き付ける乾燥装置